

PAT-NO: JP02000108510A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000108510 A
TITLE: OPTICAL RECORDING MATERIAL
PUBN-DATE: April 18, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOMINAGA, NOBUHIDE	N/A
OYA, KEIJI	N/A
TOMITA, ATSURO	N/A
YANO, TORU	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ASAHI DENKA KOGYO KK	N/A

APPL-NO: JP10279971

APPL-DATE: October 1, 1998

INT-CL (IPC): B41M005/26, C09B023/00 , G11B007/24

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a highly sensitive optical recording material with outstanding photostability, preservation stability and dissolution in solvent by constituting the optical recording material of a specific chemical compound.

SOLUTION: The specific chemical compound is represented by the formula (n is an integer of 1-3; m is an integer of 0 or 1; a 6-membered ring A is a benzene ring or a cyclohexane ring; X is a 1-3C alkylene group; An' is anion; R1 and R2 are independently a hydrogen atom, a halogen atom, a 1-8C alkyl group, a 1-8C alkoxy group, a 1-8C alkenyl group or a 1-8C alkenyloxy group, when m is 0; R1

is a halogen atom or a 1-8C alkoxy group or a 1-8C alkenyloxy group,
when m is
1; and R2 is a hydrogen atom, a halogen atom or a 1-8C alkoxy or a 1-
8
alkenyloxy group). The optical recording material is made up of the
specific
chemical compound of an indolenine cyanine coloring matter with a
specific
substituent group.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-108510

(P2000-108510A)

(43) 公開日 平成12年4月18日 (2000. 4. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
B 4 1 M 5/26		B 4 1 M 5/26	Y 2 H 1 1 1
C 0 9 B 23/00		C 0 9 B 23/00	L 4 H 0 5 6
G 1 1 B 7/24	5 1 6	G 1 1 B 7/24	5 1 6 5 D 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平10-279971	(71) 出願人	000000387 旭電化工業株式会社 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
(22) 出願日	平成10年10月1日 (1998. 10. 1)	(72) 発明者	富永 信秀 埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化 工業株式会社内
		(72) 発明者	大矢 桂二 埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化 工業株式会社内
		(74) 代理人	100076532 弁理士 羽鳥 修

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学記録材料

(57) 【要約】

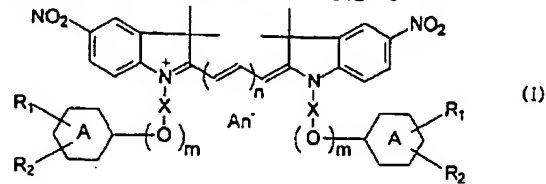
【課題】 光学記録媒体の記録層に使用される、光安定性、保存安定性および溶媒への溶解性が良好であり、かつ、感度の高い光学記録材料を提供すること。

【解決手段】 インドレニン系のシアニン色素に特定の置換基を持たせた化合物からなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記〔化1〕の一般式(Ⅰ)で表される*

*化合物からなることを特徴とする光学記録材料。



(式中、 n は1～3の整数を表し、 m は0または1の整数を表し、6員環Aはベンゼン環またはシクロヘキサン環を表し、Xは炭素原子数1～3のアルキレン基を表し、 An^- はアニオンを表す。 m が0のとき、 R_1 および R_2 は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数1～8のアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基もしくはアルケニルオキシ基を表し、 m が1のとき、 R_1 はハロゲン原子または炭素原子数1～8のアルコキシ基もしくはアルケニルオキシ基を表し、 R_2 は水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数1～8のアルコキシ基もしくはアルケニルオキシ基を表す。)

【請求項2】 上記一般式(Ⅰ)において、 R_1 および R_2 の少なくとも一方がハロゲン原子である請求項1記載の光学記録材料。

【請求項3】 上記一般式(Ⅰ)において、 R_1 および R_2 の少なくとも一方がアルコキシ基である請求項1記載の光学記録材料。

【請求項4】 上記一般式(Ⅰ)において、 R_1 および R_2 の少なくとも一方がアルケニルオキシ基である請求項1記載の光学記録材料。

【請求項5】 基体上に、上記一般式(Ⅰ)で表される化合物からなる薄膜を形成したことを特徴とする光学記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、情報をレーザなどによる熱的情報パターンとして付与することにより記録する光学記録媒体に使用される光学記録材料に関し、詳しくは、可視および近赤外領域の波長を有し、かつ低エネルギーのレーザなどにより高密度の光学記録および再生が可能な光学記録媒体に使用される光学記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】一般に光学記録媒体は、媒体と書き込みまたは読み出しヘッドが接触しないので記録媒体が摩耗劣化しないという特徴を有しており、特に、情報を熱的情報として付与する光学記録媒体は暗室による現像処理が不要である利点を有することからその開発が盛んに行なわれている。

【0003】このような光学記録媒体は記録光を熱として利用するものであり、例えば、基体上に設けた薄い記録層に、光学的に検出可能なビットを形成させることにより情報を高密度に記録させることができる。

※【0004】記録媒体への情報の書き込みは、記録層の表面に収束したレーザを走査し、照射されたレーザエネルギーを吸収した記録層にビットを形成させることによって行われる。この記録媒体に記録された情報は、形成されたビットを読み出し光で検出することができる。

【0005】このような光学記録媒体の記録層としては、これまでアルミニウム蒸着膜などの金属薄膜、酸化テール薄膜、ビスマス薄膜やカルコゲナイド系非晶質ガラス膜などの無機質が主に用いられていた。

【0006】これらの薄膜は塗工法によって形成することが困難であり、スパッタリングや真空蒸着法により形成する必要があったが、その操作は煩雑であり、さらに上記の無機質を用いた場合には、レーザ光に対する反射率が高い、熱伝導率が大きい、レーザ光の利用効率が低いなどの欠点を有していた。

【0007】このため、無機物質に代えて、半導体レーザによってビットを形成することのできる、光学記録材料としての色素を主体とする有機化合物を記録層として用いる方法が提案されている。

【0008】これらの色素としては、例えば、インドレニン系、チアゾール系、イミダゾール系、チオキサゾール系、キノリン系、セレナゾール系などのシアニン色素が知られている。これらの色素は、シアニン色素カチオンとハロゲンアニオン、過塩素酸アニオンなどの各種アニオンとの塩であり、特に、インドレニン系の色素は感度が高いので好ましく用いられている。

【0009】このような色素を用いた光学記録媒体として、コンパクトディスク(CD)規格に対応した波長770～830nmの近赤外半導体レーザによって書き込み再生可能な光学記録媒体(CD-R)が実用化されている。

※50 【0010】また、最近770nmよりも短波長の62

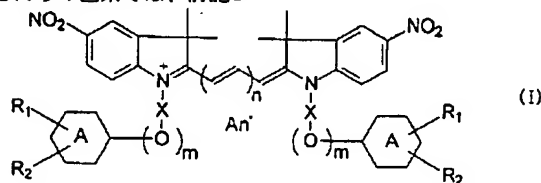
0～690 nmの赤色半導体レーザが開発され、ビームスポットをより小さくすることで記録密度を上げ、またデータ圧縮技術などを使って、動画が記録できるほどの大容量光記録媒体（デジタルバーサティリティーディスク、DVD）も開発されている。

【0011】本発明は、このDVD規格に合致した、追記または記録が可能な光学記録媒体（DVD-R）に最適なシアニン色素に関するものである。

【0012】例えば、書き込みを635 nmで行い、読み出しに650 nmの波長を利用する光学記録媒体に用いる色素では、635 nmに書き込みのための感度を持ち、かつ650 nmに高い反射率を持つもの、すなわち分子吸光係数の大きいものが望ましい。

【0013】これまで620～690 nmの赤色半導体レーザによる書き込みに対応した色素としては、例えば、特開昭59-55795号公報に、記録層にインドカルボシアニン色素を用いた光記録媒体が提案されている。

【0014】しかしながら、これらの色素では、前記D*



(式中、nは1～3の整数を表し、mは0または1の整数を表し、6員環Aはベンゼン環またはシクロヘキサン環を表し、Xは炭素原子数1～3のアルキレン基を表し、An⁻はアニオンを表す。mが0のとき、R₁およびR₂は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数1～8のアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基もしくはアルケニルオキシ基を表し、mが1のとき、R₁はハロゲン原子または炭素原子数1～8のアルコキシ基もしくはアルケニルオキシ基を表し、R₂は水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数1～8のアルコキシ基もしくはアルケニルオキシ基を表す。)

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の光学記録材料についてさらに詳細に説明する。

【0020】本発明に係る上記一般式(I)で表される化合物は、光学記録媒体の記録層に使用される色素である。

【0021】上記一般式(I)で表される化合物において、R₁およびR₂で表される炭素原子数1～8のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、第三アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシルなどが挙げられ、炭素原子数1～8のアルコキシ基としては、上記アルキル基から誘導される基が挙げられ、炭素原子数1～8のアルケニル基としては、例え

*VD-R規格の吸収波長に対して正確に合致しているとはいえず、また反射率についても充分とはいえなかった。

【0015】したがって、本発明の目的は、光学記録媒体の記録層に使用される、光安定性、保存安定性および溶媒への溶解性が良好であり、かつ、感度の高い光学記録材料を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、検討を重ねた結果、インドレニン系のシアニン色素に特定の置換基を持たせた化合物が、上記目的を達成し得ることを知見した。

【0017】本発明は、上記知見に基づいてなされたもので、下記〔化2〕（前記〔化1〕と同じ）の一般式(I)で表される化合物からなることを特徴とする光学記録材料を提供するものである。

【0018】

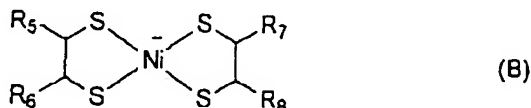
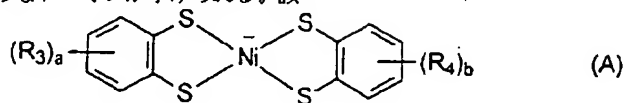
〔化2〕

※ば、ビニル、プロペニル、イソプロペニル、ブテニルなどが挙げられ、炭素原子数1～8のアルケニルオキシ基としては、上記アルケニル基から誘導される基が挙げられ、また、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられる。また、Xで表される炭素原子数1～3のアルキレン基としては、例えば、メチレン、エチレン、トリメチレンなどが挙げられる。

【0022】また、An⁻で表されるアニオンとしては、例えば、塩素アニオン、臭素アニオン、ヨウ素アニオン、フッ素アニオンなどのハロゲンアニオン；過塩素酸アニオン、チオシアン酸アニオン、六フッ化リンアニオン、六フッ化アンチモンアニオン、四フッ化ホウ素アニオンなどの無機系アニオン、または、ベンゼンスルホン酸アニオン、トルエンスルホン酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオンなどの有機スルホン酸ア

5

ニオン；オクチルリン酸アニオン、ドデシルリン酸アニオン、オクタデシルリン酸アニオン、フェニルリン酸アニオン、ノニルフェニルリン酸アニオンなどの有機リン酸アニオンなどの有機系アニオン、あるいは、例えば、クエンチャーアニオンとして、特開昭60-23489 2号公報に記載されたようなアニオンが挙げられる。該*



(式中、R₃ および R₄ は各々独立にアルキル基またはハロゲン原子を表し、a および b は各々 0～3 を表す。また、R₅、R₆、R₇ および R₈ は各々独立にアルキル基、アルキルフェニル基、アルコキシフェニル基またはハロゲン化フェニル基を表す。)

【0024】また、n は 1～3 の整数を示すが、特に n が 1 である化合物が、書き込みおよび再生の 620～690 nm の波長に対して感度に優れるため好ましい。

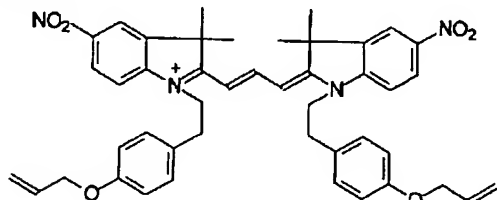
【0025】上記一般式 (I) で表される化合物のうち、特に、R₁ および R₂ の少なくとも一方がハロゲン原子である化合物、R₁ および R₂ の少なくとも一方がアルコキシ基である化合物、または R₁ および R₂ の少なくとも一方がアルケニルオキシ基である化合物が好ましい。

【0026】上記一般式 (I) で表される化合物の代表例としては、下記化合物 No. 1～5 などが挙げられる。なお、以下の例示では、アニオンを省いたシアニン色素カチオンで示している。

【0027】

【化4】

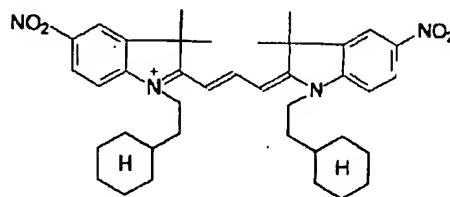
化合物 No. 1



【0028】

【化5】

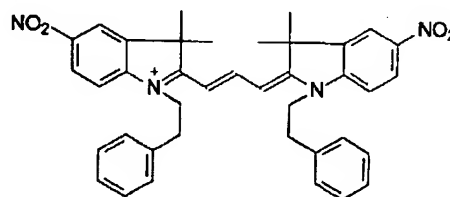
※ 化合物 No. 2



【0029】

【化6】

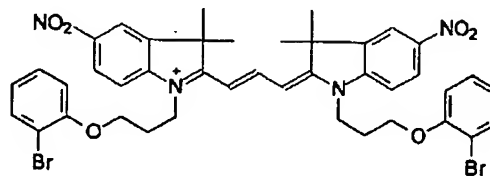
化合物 No. 3



【0030】

【化7】

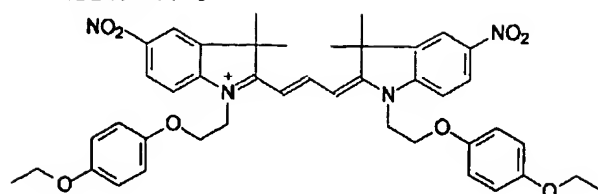
化合物 No. 4



【0031】

【化8】

化合物No. 5



【0032】上記一般式(I)で表される化合物からなる本発明の光学記録材料は、上記シアニン色素カチオンとアニオンとの塩であり、従来周知の方法に準じて製造することができる。

【0033】次に、上記一般式(I)で表される化合物の具体的な合成例を挙げる。

【0034】(合成例1)化合物No. 1の過塩素酸塩の合成

温度計、冷却管、窒素導入管つき丸底500mlフラスコに、4-ヒドロキシフェネチルアルコール48.4g、KOH39.3g、エタノール78.9gを仕込み、70℃に加温した。そこへアリルプロマイド46.6gを90分かけて滴下した後、80℃で1時間反応させた。冷却後、溶媒を留去し、残留物をトルエン200mlに溶解させ、水200mlで4回、水洗と油水分離を繰り返した。有機層を取り、溶媒を留去して、第一中間体である、4-アリロキシフェネチルアルコール41.6g(無色透明液体、収率66.8%)を得た。

【0035】得られた4-アリロキシフェネチルアルコール26.7g、ピリジン29.7gを仕込み、0~10℃で攪拌しながらベンゼンスルホン酸クロライド26.5gを滴下した。この温度のまま1時間攪拌し、さらに室温で1時間攪拌した。次に、クロロホルム100mlを加えて溶解し、水100mlで2回水洗と油水分離を行った。有機層を取り、溶媒を留去して、第二中間体である、4-アリロキシフェネチルベンゼンスルホネート40.5g(無色透明液体、収率84.7%)を得た。

*【0036】得られた4-アリロキシフェネチルベンゼンスルホネート15.9g、2,3,3-トリメチル-5-ニトロインドレニン5.1gを仕込み、135~140℃で1時間反応させ、第三中間体である1-(4'-アリロキシフェネチル)-2,3,3-トリメチル-5-ニトロインドレニンのベンゼンスルホン酸塩を得た。この反応物は、精製せず次の工程にそのまま使用した。

【0037】上記反応物、N,N-ジフェニルホルムアミド0.73g、ピリジン11.9g、無水酢酸1.9gを仕込み、115℃で1時間反応させた。次に、過塩素酸ナトリウム・1水和物3.9g、メタノール19.3gを加え、メタノール還流下で1時間反応させた。溶媒を留去した後、DMF/メタノール=1/3の混合溶媒から再結晶を行い、化合物No. 1の過塩素酸塩(緑色結晶)2.5gを得た。

【0038】得られた結晶の光学的特性として次の結果を得た。

・ λ_{\max} (クロロホルム溶液、以下同じ) = 587.0 nm

・ ϵ (λ_{\max} におけるモル吸光係数、以下同じ) = 2.04×10^5

【0039】上記(合成例1)と同様に、化合物No. 2~5の過塩素酸塩を合成し、各化合物について λ_{\max} および ϵ を測定した。それらの結果を下記(表1)に示す。

【0040】

【表1】

色 素	λ_{\max}	ϵ
化合物No.2の ClO_4^- 塩	583 nm	2.16×10^5
化合物No.3の ClO_4^- 塩	585 nm	2.10×10^5
化合物No.4の ClO_4^- 塩	580 nm	2.20×10^5
化合物No.5の ClO_4^- 塩	580 nm	2.10×10^5

【0041】本発明の光学記録材料は、光学記録媒体の記録層として適用される。これにより、基体上に、上記一般式(I)で表される化合物からなる薄膜を形成した光学記録媒体を提供することができる。上記光学記録媒体の形成にあたっては従来周知の方法を用いることができる。一般には、メタノール、エタノール、などの低級アルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルジグリコールなどのエーテルアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアル※50

※コールなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸メトキシエチルなどのエステル類、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルなどのアクリル酸エステル類、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノールなどのフッ化アルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、メチレンジクロライド、ジクロロエタン、クロロホルムなどの塩素化炭化水素類などの有機溶媒に、本発明の光学記録材料を溶解した溶液を基体上に塗布することによって容易に光学記録媒体を形成することができる。

【0042】上記記録層の厚さは、通常、0.001～10 μ であり、好ましくは0.01～5 μ の範囲が適当である。上記記録層の形成方法は特に制限を受けず、例えばスピンコート法などの通常用いられる方法を用いることができる。

【0043】本発明の光学記録材料を、光学記録媒体の記録層に含有させる際の該記録層に対する使用量は、好ましくは50～100重量%である。

【0044】また、上記記録層は、本発明の光学記録材料のほかに、必要に応じて、ポリエチレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネートなどの樹脂類を含有してもよく、界面活性剤、帯電防止剤、滑剤、難燃剤、安定剤、分散剤、酸化防止剤、架橋剤などを含有してもよい。

【0045】さらに、上記記録層は、一重項酸素などのクエンチャーとして芳香族ニトロソ化合物、遷移金属キレート化合物などを含有してもよい。これらの化合物としては、例えば、特開昭59-55795号公報に提案されているような公知の化合物が用いられる。該化合物は、記録層に対して好ましくは0～50重量%の範囲で

【0046】このような記録層を設層する上記基体の材質は、書き込み光および読み出し光に対して実質的に透明なものであれば特に制限はなく、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネートなどの樹脂、ガラスなどが用いられる。また、その形状は、用途に応じ、テープ、ドラム、ベルト、ディスクなどの任意の形状のものが使用できる。

【0047】また、上記記録層上に、金、銀、アルミニウム、銅などを用いて蒸着法あるいはスパッタリング法により反射膜を形成することもできるし、アクリル樹脂、紫外線硬化性樹脂などによる保護層を形成することもできる。

【0048】本発明の光学記録材料は、LD、CD、D*

*VD、CD-R、DVD-Rなどの光ディスク用色素として使用することができ、特に書き込み再生に620～690nmの波長の光を用いるDVD-Rに好適である。

【0049】

【実施例】以下、実施例をもって本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例によって何ら制限を受けるものではない。

【0050】（実施例1）チタンキレート化合物（T-50：日本曹達社製）を塗布、加水分解して下地層（0.01 μ ）を設けた直径12cmのポリカーボネートディスク基板上に、下記〔表1〕に示す色素および芳香族ニトロソ化合物（DQ-24：旭電工業（株）製）の1：0.1（重量比）のエチルセロソルブ溶液をスピンコーティング法にて塗布して、厚さ100nmの記録層を形成した。

【0051】さらに、記録層上に100nmの金の反射膜を蒸着法により形成した。

【0052】このようにして作成された各光学記録媒体を、3.6m/sで回転させながら半導体レーザー（635nm、集光部出力7mW、周波数2kHz）を用いて基盤裏面側から書き込みを行った。

【0053】次いで、半導体レーザー（650nm、集光部出力0.1mW）を読み出し光とし、基盤をとおしての反射光を検出してスペクトラムアナライザにて、バンド巾30kHzでC/N比を測定した。

【0054】また、0.1mWのレーザーを読み出し光とし、1 μ 秒巾、3kHzのパルスとして、静止状態で5分間照射した後および40℃、相対湿度88%の条件下に2500時間保存した後の、基盤裏面側からの反射率の変化（%）を測定した。それらの結果を下記〔表2〕に示す。

【0055】

【表2】

No.	色 素	C/N比 (dB)	反射率の変化 (%)	
			照射後	保存後
実施例				
1-1	化合物No.1のC1O ₄ ⁻ 塩	56	-3	-6
1-2	化合物No.2のC1O ₄ ⁻ 塩	54	-4	-7
1-3	化合物No.3のC1O ₄ ⁻ 塩	55	-4	-7
1-4	化合物No.4のC1O ₄ ⁻ 塩	54	-3	-6
1-5	化合物No.5のC1O ₄ ⁻ 塩	55	-3	-6
比較例				
1-1	比較化合物X	49	-7	-15
1-2	比較化合物Y	47	-8	-16

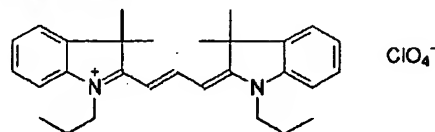
【0056】

【化9】

※

比較化合物X

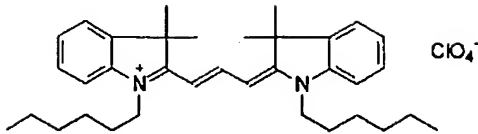
※



【0057】

【化10】

比較化合物Y



*

*【0058】(実施例2)下記〔表3〕に示す色素を用いて実施例1と同様に各光学記録媒体を作成し、分光エリプソメータ(M-150、日本分光(株)製)を用いて屈折率(n)と消衰係数(k)を測定した。それらの結果を下記〔表3〕に示す。

【0059】

〔表3〕

No.	色 素	屈折率 (n)	消衰係数 (k)
実施例			
2-1	化合物No.1のPF ₆ ⁻ 塩	2.453	0.034
2-2	化合物No.2のClO ₄ ⁻ 塩	2.431	0.037
2-3	化合物No.3のPF ₆ ⁻ 塩	2.438	0.036
2-4	化合物No.4のClO ₄ ⁻ 塩	2.442	0.035
2-5	化合物No.5のClO ₄ ⁻ 塩	2.449	0.033
比較例			
2-1	比較化合物X	2.135	0.095
2-2	比較化合物Y	2.128	0.089

【0060】(実施例3)下記〔表4〕に示す色素を用いて実施例1と同様に各媒体を作成し、キセノン耐候性試験機(テーブルサン、スガ試験機(株)社製)を用いて、50000ルクスの光を照射し、λ_{max}における吸光度半減期(λ_{max}における吸光度の値が、媒体作成時※

※の50%まで低下するのに要する時間)を測定した。それらの結果を下記〔表4〕に示す。

【0061】

〔表4〕

	色素	吸光度半減期
実施例		
3-1	化合物No.1のClO ₄ ⁻ 塩	25時間
3-2	化合物No.2のClO ₄ ⁻ 塩	19時間
3-3	化合物No.3のClO ₄ ⁻ 塩	22時間
3-4	化合物No.4のClO ₄ ⁻ 塩	33時間
3-5	化合物No.5のClO ₄ ⁻ 塩	30時間
比較例		
3-1	比較化合物X	7時間
3-2	比較化合物Y	8時間

【0062】上記実施例から明らかなように、本発明に係る前記一般式(1)で表される化合物を用いた場合は、従来のシアニン色素を用いた場合と比較して、書きこみ感度に優れ、照射後および保存後の反射率の低下が著しく小さく、またnとkのバランスが優れることか★

★ら、極めて信頼性の高い記録が可能となる。

【0063】

【発明の効果】本発明の光学記録材料は、光安定性、保存安定性および溶媒への溶解性が良好であり、かつ感度の高いものである。

フロントページの続き

(72)発明者 富田 敦郎
埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化
工業株式会社内
(72)発明者 矢野 亨
埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化
工業株式会社内

Fターム(参考) 2H111 EA03 EA12 EA22 EA25 EA32
EA33 EA39 EA40 EA43 EA44
FA01 FB43
4H056 CA01 CC02 CC08 CE03 CE06
DD03 FA05
5D029 JA04 JC17 JC20

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to visible and the optical record ingredient which has the wavelength of a near infrared region and is used for the optical record medium in which optical record and playback of high density are possible by the laser of low energy etc. in detail about the optical record ingredient used for the optical record medium recorded by giving information as a thermal information pattern by laser etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, since it has an advantage with the development unnecessary since a medium, writing, or a read-out head does not contact according [especially the optical record medium with which the record medium has the description of not carrying out wear degradation, and information is given as thermal information] to a dark room, as for the optical record medium, the development is performed briskly.

[0003] Such an optical record medium can use record light as heat, and can make high density record information on the thin recording layer prepared on the base by making a detectable pit form optically.

[0004] The writing of the information on a record medium is performed by making a pit form in the recording layer which scanned the laser converged on the surface of the recording layer, and absorbed the irradiated laser energy. The information recorded on this record medium can read the formed pit, and can detect it with light.

[0005] As a recording layer of such an optical record medium, minerals, such as metal thin films, such as vacuum-plating-of-aluminium film, a tellurium oxide thin film, a bismuth thin film, and chalcogenide type amorphous glass membrane, were mainly used until now.

[0006] Although these thin films are difficult and forming by the coating method needed to form them with sputtering or a vacuum deposition method, it had a fault, like the use effectiveness of a laser beam in which the actuation is complicated, and thermal conductivity with the high reflection factor to a laser beam is large when the further above-mentioned minerals are used is low.

[0007] For this reason, it replaces with mineral matter and the approach of forming a pit by semiconductor laser using the organic compound which makes a subject the coloring matter as an optical record ingredient as a recording layer is proposed.

[0008] As these coloring matter, cyanine dye, such as an India renin system, a thiazole system, an imidazole system, a thio KISAZORU system, a quinoline system, and a selenazole system, is known, for example. These coloring matter is the salts of a cyanine dye cation and various anions, such as a halogen anion and a perchloric acid anion, and since sensibility is high, especially the coloring matter of an India renin system is used preferably.

[0009] As an optical record medium using such coloring matter, it writes in by near-infrared semiconductor laser with a wavelength [corresponding to compact disk (CD) specification] of 770-830nm, and the refreshable optical record medium (CD-R) is put in practical use.

[0010] Moreover, the mass optical recording medium (a digital versatility disk, DVD) to the extent that

the 620-690nm red semiconductor laser of short wavelength is developed rather than 770nm, and recording density is raised by making the beam spot smaller recently and an animation can be recorded using a data compression technique etc. is also developed.

[0011] This invention relates to the optimal cyanine dye for the optical record medium (DVD-R) in which the postscript or record corresponding to this DVD specification is possible.

[0012] For example, the thing has a large molar extinction coefficient and which writes in by 635nm, and has [635nm] the sensibility for writing with the coloring matter used for the optical record medium which uses the wavelength of 650nm for read-out, and has a high reflection factor in 650nm, i.e., what, is desirable.

[0013] As coloring matter corresponding to the writing by 620-690nm red semiconductor laser, the optical recording medium which used India carbocyanine coloring matter for the recording layer at JP,59-55795,A is proposed until now, for example.

[0014] However, with these coloring matter, it could not say that it had agreed correctly to the absorption wavelength of said DVD-R specification, and it was not able to be said about a reflection factor that it was enough, either.

[0015] Therefore, the purpose of this invention has the light stability and preservation stability which are used for the recording layer of an optical record medium, and the solubility to a solvent in offering an optical record ingredient with high sensibility good.

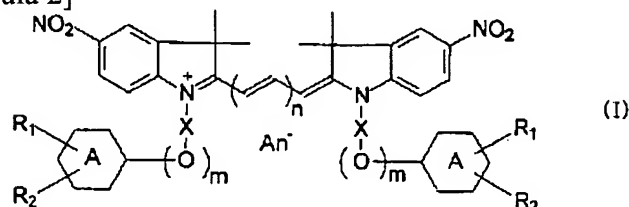
[0016]

[Means for Solving the Problem] As a result of this invention person's etc. repeating examination, the compound which gave the specific substituent to the cyanine dye of an India renin system carried out the knowledge of the ability to attain the above-mentioned purpose.

[0017] The optical record ingredient characterized by having made this invention based on the above-mentioned knowledge, and consisting of a compound expressed with the general formula (I) of following [-ized 2] (it is the same as the above [-izing 1]) is offered.

[0018]

[Formula 2]



(式中、nは1～3の整数を表し、mは0または1の整数を表し、6員環Aはベンゼン環またはシクロヘキサン環を表し、Xは炭素原子数1～3のアルキレン基を表し、An⁻はアニオンを表す。mが0のとき、R₁およびR₂は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数1～8のアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基もしくはアルケニルオキシ基を表し、mが1のとき、R₁はハロゲン原子または炭素原子数1～8のアルコキシ基もしくはアルケニルオキシ基を表し、R₂は水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数1～8のアルコキシ基もしくはアルケニルオキシ基を表す。)

[0019]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the optical record ingredient of this invention is further explained to a detail.

[0020] The compound expressed with the above-mentioned general formula (I) concerning this invention is coloring matter used for the recording layer of an optical record medium.

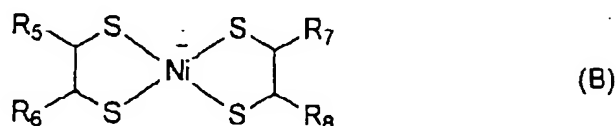
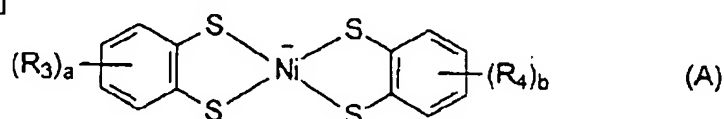
[0021] It sets to the compound expressed with the above-mentioned general formula (I), and is R₁. And R₂ As an alkyl group of the carbon atomic numbers 1-8 expressed For example, methyl, ethyl, propyl,

isopropyl, butyl, the second butyl, Tertiary butyl, isobutyl, amyl, the third amyl, hexyl, heptyl, Octyl, iso octyl, the third octyl, 2-ethylhexyl, etc. are mentioned. As an alkoxy group of the carbon atomic numbers 1-8 The radical guided from the above-mentioned alkyl group is mentioned. As an alkenyl radical of the carbon atomic numbers 1-8 For example, vinyl, propenyl, isopropenyl, butenyl, etc. are mentioned, and the radical guided from the above-mentioned alkenyl radical is mentioned as an alkenyloxy radical of the carbon atomic numbers 1-8, and a fluorine, chlorine, a bromine, iodine, etc. are mentioned as a halogen atom. Moreover, as an alkylene group of the carbon atomic numbers 1-3 expressed with X, methylene, ethylene, trimethylene, etc. are mentioned, for example.

[0022] Moreover, An - As an anion expressed For example, halogen anions, such as a chlorine anion, a bromine anion, an iodine anion, and a fluorine anion; A perchloric acid anion, Inorganic system anions, such as a thiocyanic acid anion, a 6 phosphorus-fluoride anion, an antimony hexafluoride anion, and a 4 boron-fluoride anion, Or a benzenesulfonic acid anion, a toluenesulfonic acid anion, Organic sulfonic-acid anions, such as a trifluoro methansulfonic acid anion; An octyl phosphoric-acid anion, Organic system anions, such as organic phosphorus acid anions, such as a dodecyl phosphoric-acid anion, an octadecyl phosphoric-acid anion, a phenyl phosphoric-acid anion, and a nonylphenyl phosphoric-acid anion, Or for example, an anion which was indicated by JP,60-234892,A is mentioned as a quencher anion. As an example of representation of this quencher anion, the anion expressed with the general formula (A) of following [-ized 3] and (B) is mentioned.

[0023]

[Formula 3]



(式中、R₃ および R₄ は各々独立にアルキル基またはハロゲン原子を表し、
a および b は各々 0 ～ 3 を表す。また、R₅、R₆、R₇ および R₈ は各々
独立にアルキル基、アルキルフェニル基、アルコキシフェニル基またはハロ
ゲン化フェニル基を表す。)

[0024] Moreover, although n shows the integer of 1-3, since the compound especially whose n is 1 is excellent in sensibility to the wavelength of 620-690nm of writing and playback, it is desirable.

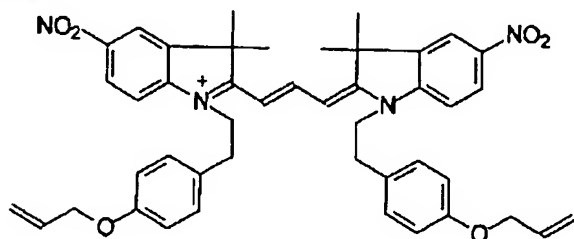
[0025] It is R1 especially among the compounds expressed with the above-mentioned general formula (I). And R2 The compound and R1 at least whose one side is a halogen atom And R2 The compound at least whose one side is an alkoxy group, or R1 And R2 The compound at least whose one side is an alkenyloxy radical is desirable.

[0026] Following compound No.1-5 etc. are mentioned as an example of representation of a compound expressed with the above-mentioned general formula (I). In addition, the cyanine dye cation which excluded the anion shows by the following instantiation.

[0027]

[Formula 4]

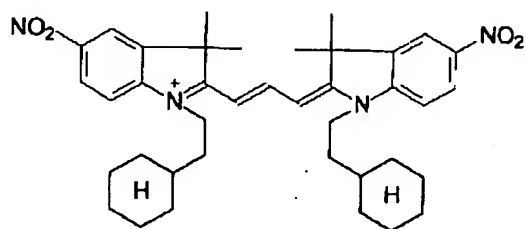
化合物 No. 1



[0028]

[Formula 5]

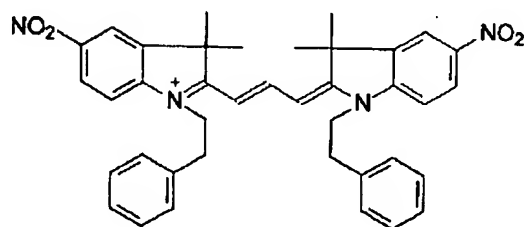
化合物 No. 2



[0029]

[Formula 6]

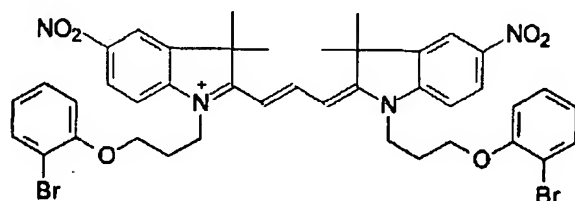
化合物 No. 3



[0030]

[Formula 7]

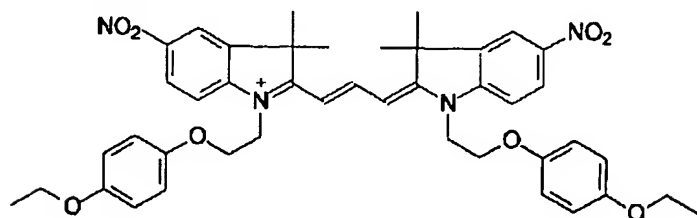
化合物 No. 4



[0031]

[Formula 8]

化合物 No. 5



[0032] The optical record ingredient of this invention which consists of a compound expressed with the above-mentioned general formula (I) is the salt of the above-mentioned cyanine dye cation and an anion, and can be conventionally manufactured according to the well-known approach.

[0033] Next, the concrete synthetic example of a compound expressed with the above-mentioned general formula (I) is given.

[0034] (Synthetic example 1) 4-hydroxy phenethyl alcohol 48.4g, KOH39.3g, and ethanol 78.9g were taught to 500ml flask of compound No. circular [with the synthetic thermometer of the perchlorate of 1, a cooling pipe and nitrogen installation tubing], and it warmed at 70 degrees C. After allyl compound star's picture 46.6g was dropped there over 90 minutes, it was made to react at 80 degrees C for 1 hour. The solvent was distilled off after cooling, the residue was dissolved in toluene 200ml, and rinsing and oily water separation were repeated 4 times by 200ml of water. The organic layer was taken, the solvent was distilled off and 4-ant ROKISHI phenethyl alcohol 41.6g (a transparent and colorless liquid, 66.8% of yield) which is the first intermediate product was obtained.

[0035] Obtained 4-ant ROKISHI phenethyl alcohol 26.7g and pyridine 29.7g were taught, and benzenesulfonic acid chloride 26.5g was dropped, agitating at 0-10 degrees C. It agitated for 1 hour with this temperature, and agitated at the room temperature further for 1 hour. Next, chloroform 100ml was added, it dissolved and 100ml of water performed rinsing and oily water separation twice. The organic layer was taken, the solvent was distilled off and 4-ARIROKISHI phenethyl benzene sulfonate 40.5g (a transparent and colorless liquid, 84.7% of yield) which is the second intermediate product was obtained.

[0036] 1-(4'-ant ROKISHI phenethyl)- which teach obtained 4-ARIROKISHI phenethyl benzene sulfonateg [15.9], 2, and 3 and 3-trimethyl-5-nitro INDO renin 5.1g, and it is made to react at 135-140 degrees C for 1 hour, and is the third intermediate product -- the benzenesulfonic acid salt of 2, 3, and 3-trimethyl-5-nitro INDO renin was obtained. This reactant was not refined but was used for the following process as it was.

[0037] Above-mentioned reactant, N, and N-diphenyl formamide 0.73g, pyridine 11.9g, and 1.9g of acetic anhydrides were prepared, and it was made to react at 115 degrees C for 1 hour. Next, 3.9g [of a sodium perchlorate and 1 hydrates] and methanol 19.3g was added, and it was made to react under methanol reflux for 1 hour. DMF/methanol after distilling off a solvent = recrystallization was performed from one third of mixed solvents, and 2.5g (green crystal) of perchlorates of compound No.1 was obtained.

[0038] The following result was obtained as an optical property of the obtained crystal.

- λ_{max} =(it is the same chloroform solution and the following) 587.0 nm-epsilon (it is the same the molar extinction coefficient in λ_{max} , and the following) = 2.04×10^5 [0039] Like the above (synthetic example 1), the perchlorate of compound No.2-5 is compounded and it is λ_{max} about each compound. And epsilon was measured. Those results are shown in following [table 1].

[0040]

[Table 1]

色 素	λ_{max}	ϵ
化合物No.2のC1O ₄ ⁻ 塩	583nm	2.16×10^5
化合物No.3のC1O ₄ ⁻ 塩	585nm	2.10×10^5
化合物No.4のC1O ₄ ⁻ 塩	580nm	2.20×10^5
化合物No.5のC1O ₄ ⁻ 塩	580nm	2.10×10^5

[0041] The optical record ingredient of this invention is applied as a recording layer of an optical record medium. The optical record medium which formed by this the thin film which consists of a compound expressed with the above-mentioned general formula (I) on the base can be offered. In formation of the above-mentioned optical record medium, the well-known approach can be used conventionally.

Generally Lower alcohol, such as a methanol and ethanol, methyl cellosolve, Ether alcohol, such as ethylcellosolve, butyl cellosolve, and butyl diethylene glycol An acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, a cyclohexanone, Ester, such as ketones, such as diacetone alcohol, ethyl acetate, butyl acetate, and acetic-acid methoxy ethyl Acrylic ester, such as an ethyl acrylate and butyl acrylate

Fluoride alcohols, such as 2, 2, 3, and 3-tetrafluoro propanol, Hydrocarbons, such as benzene, toluene, and a xylene, methylene dichloride, An optical record medium can be easily formed by applying on a base the solution which dissolved the optical record ingredient of this invention in organic solvents, such as chlorinated hydrocarbon, such as a dichloroethane and chloroform.

[0042] The above-mentioned record layer thickness is 0.001-10micro, and the range of 0.01-5micro is usually preferably suitable for it. Especially the formation approach of the above-mentioned recording layer cannot receive a limit, for example, can use approaches usually used, such as a spin coat method.

[0043] The amount used to this recording layer at the time of making the recording layer of an optical record medium contain the optical record ingredient of this invention is 50 - 100 % of the weight preferably.

[0044] Moreover, if needed, the above-mentioned recording layer may contain the resin other than the optical record ingredient of this invention, such as polyethylene, polyester, polystyrene, and a polycarbonate, and may contain a surfactant, an antistatic agent, lubricant, a flame retarder, a stabilizer, a dispersant, an antioxidant, a cross linking agent, etc.

[0045] Furthermore, the above-mentioned recording layer may contain an aromatic series nitroso compound, a transition-metals chelate compound, etc. as quenchers, such as singlet oxygen. As these compounds, a well-known compound which is proposed by JP,59-55795,A is used, for example. This compound is preferably used in 0 - 50% of the weight of the range to a recording layer.

[0046] If the quality of the material of the above-mentioned base which **** such a recording layer is substantially transparent to a write-in light and read-out light, there will be especially no limit, for example, resin, such as polymethylmethacrylate, polyethylene terephthalate, and a polycarbonate, glass, etc. will be used. Moreover, according to an application, the thing of the configuration of arbitration, such as a tape, a drum, a belt, and a disk, can be used for the configuration.

[0047] Moreover, on the above-mentioned recording layer, gold, silver, aluminum, copper, etc. can be used, the reflective film can also be formed by vacuum deposition or the sputtering method, and the protective layer by acrylic resin, ultraviolet-rays hardenability resin, etc. can also be formed.

[0048] The optical record ingredient of this invention is suitable for DVD-R which can use it as coloring matter for optical disks, such as LD, CD, DVD, CD-R, and DVD-R, and uses light with a wavelength of 620-690nm especially for write-in playback.

[0049]

[Example] Hereafter, this invention is further explained to a detail with an example. However, this invention does not receive a limit at all according to the following examples.

[0050] (Example 1) On the polycarbonate disk substrate with a diameter of 12cm which applied titanium chelate compound (T-50: Nippon Soda Co., Ltd. make), hydrolyzed, and prepared the substrate layer (0.01micro), the ethylcellosolve solution of 1:0.1 (weight ratio) of the coloring matter shown in following [table 1] and an aromatic series nitroso compound (DQ-24: Asahi Denka Kogyo K.K. make) was applied with the spin coating method, and the recording layer with a thickness of 100nm was formed.

[0051] Furthermore, the reflective film of 100nm gold was formed with vacuum deposition on the recording layer.

[0052] Thus, writing was performed from the base rear-face side using semiconductor laser (635nm, the condensing section output of 7mW, frequency of 2kHz), rotating each created optical record medium by 3.6 m/s.

[0053] Subsequently, semiconductor laser (650nm, condensing section output of 0.1mW) was read, it considered as light, the reflected light which lets a base pass was detected, and the C/N ratio was measured by band width of 30kHz in the spectrum analyzer.

[0054] Moreover, 0.1mW laser was read, it considered as light, and change (%) of the reflection factor from a base rear-face side after irradiating for 5 minutes by the quiescent state as width and a 3kHz pulse for 1 microsecond, and after saving under 40 degrees C and the condition of 88% of relative humidity for 2500 hours was measured. Those results are shown in following [table 2].

[0055]

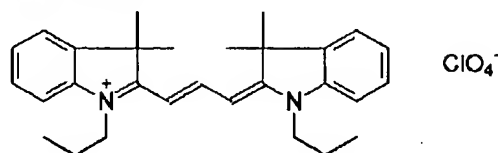
[Table 2]

No.	色 素	C／N比 (d B)	反射率の変化 (%)	
			照射後	保存後
実施例				
1－1	化合物No.1のC1O ₄ ⁻ 塩	5 6	－3	－6
1－2	化合物No.2のC1O ₄ ⁻ 塩	5 4	－4	－7
1－3	化合物No.3のC1O ₄ ⁻ 塩	5 5	－4	－7
1－4	化合物No.4のC1O ₄ ⁻ 塩	5 4	－3	－6
1－5	化合物No.5のC1O ₄ ⁻ 塩	5 5	－3	－6
比較例				
1－1	比較化合物X	4 9	－7	－1 5
1－2	比較化合物Y	4 7	－8	－1 6

[0056]

[Formula 9]

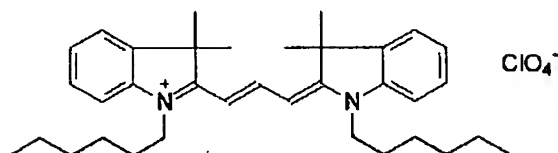
比較化合物X



[0057]

[Formula 10]

比較化合物Y



[0058] (Example 2) the following -- the coloring matter shown in [Table 3] -- using -- an example 1 -- the same -- each optical record medium -- creating -- a spectrum -- the refractive index (n) and the extinction coefficient (k) were measured using the ellipsometer (M-150, Jasco Corp. make). Those results are shown in following [table 3].

[0059]

[Table 3]

No.	色 素	屈折率 (n)	消衰係数 (k)
実施例			
2-1	化合物No.1のPF ₆ ⁻ 塩	2.453	0.034
2-2	化合物No.2のClO ₄ ⁻ 塩	2.431	0.037
2-3	化合物No.3のPF ₆ ⁻ 塩	2.438	0.036
2-4	化合物No.4のClO ₄ ⁻ 塩	2.442	0.035
2-5	化合物No.5のClO ₄ ⁻ 塩	2.449	0.033
比較例			
2-1	比較化合物X	2.135	0.095
2-2	比較化合物Y	2.128	0.089

[0060] (Example 3) Each medium is created like an example 1 using the coloring matter shown in following [table 4], 50000 lux light is irradiated using a xenon weather meter (TEBURUSAN, Suga Test Instruments [Co., Ltd.] Co., Ltd. make), and it is lambdamax. The absorbance half-life (time amount which the value of the absorbance in lambdamax takes to fall to 50% of medium creation time) which can be set was measured. Those results are shown in following [table 4].

[0061]

[Table 4]

	色素	吸光度半減期
実施例		
3-1	化合物Na 1 のC1O ₄ ⁻ 塩	25時間
3-2	化合物Na 2 のC1O ₄ ⁻ 塩	19時間
3-3	化合物Na 3 のC1O ₄ ⁻ 塩	22時間
3-4	化合物Na 4 のC1O ₄ ⁻ 塩	33時間
3-5	化合物Na 5 のC1O ₄ ⁻ 塩	30時間
比較例		
3-1	比較化合物X	7時間
3-2	比較化合物Y	8時間

[0062] When the compound expressed with said general formula (I) concerning this invention is used so that clearly from the above-mentioned example, as compared with the case where conventional cyanine dye is used, it excels in write-in sensibility, decline in the reflection factor after an exposure and preservation is remarkably small, and since the balance of n and k is excellent, very reliable record is attained.

[0063]

[Effect of the Invention] The sensibility of light stability, preservation stability, and the solubility to a solvent is [the optical record ingredient of this invention] high good.

[Translation done.]